



AKADEMIA GORNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Dr hab. inż. Kinga Pielichowska, prof. AGH

Kraków, 22.09.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej
pt. „Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych
lakierów proszkowych”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej pt. „Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Promotorem pracy były Pani dr hab. inż. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Maciej Kisiel.

Znaczenie problematyki

Tematyka przedstawionej do oceny pracy doktorskiej dotyczy możliwości modyfikacji farb i lakierów proszkowych w celu otrzymania nowych odmian zdolnych do sieciowania w niższych temperaturach niż obecnie stosowane. Aby uzyskać ten efekt w niniejszej pracy skupiono się w badaniach nad syntezą nowych środków sieciujących, które umożliwią sieciowania kompozycji w niższych temperaturach. Zbyt wysoka temperatura sieciowania farb i lakierów proszkowych znacznie ogranicza możliwość stosowania, szczególnie w przypadku malowania takich materiałów, jak tworzywa sztuczne, kompozyty, drewno czy płyty MDF. Z kolei produkty charakteryzujące się stosunkowo niską temperaturą sieciowania pojawiające się obecnie na rynku nie wykazują wystarczającej gęstości usieciowana zapewniającej dobre właściwości użytkowe.

Generalnie, farby i lakiery proszkowe uznawane są za znacznie bardziej ekologiczne niż ciekłe wyroby lakiernicze, ze względu na brak konieczności użycia ciekłych substancji organicznych i rozpuszczalników oraz brak emisji lotnych związków organicznych w trakcie ich aplikacji. Opracowanie receptury farb proszkowych spełniających szereg wymagań i



Wimic

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71
e-mail: biomat@agh.edu.pl

kryteriów jest zagadnieniem złożonym i czasochłonnym, co potwierdza brak jak dotychczas takich rozwiązań na rynku. Zatem podjęta w niniejszej dysertacji tematyka dotycząca farb i lakierów sieciujących w niższych temperaturach lub pod wpływem promieniowania UV wydaje się jak najbardziej trafna i uzasadniona.

Układ rozprawy doktorskiej i zastosowane piśmiennictwo

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej liczy łącznie 186 strony i składa się z pięciu głównych rozdziałów oraz dodatków. Praca została przygotowana w formie cyklu publikacji. Na początku pracy znajduje się wykaz skrótów oraz wprowadzenie do tematyki farb i lakierów proszkowych. W rozdziale drugim zatytułowanym „Podstawy teoretyczne podjętej tematyki badawczej” zawarto podstawowe informacje dotyczące farb proszkowych. W rozdziale trzecim przedstawiono cele naukowe pracy, rozdział czwarty zawiera część badawczą rozprawy doktorskiej. W rozdziale piątym znajdują się podsumowanie i wnioski. Dalej kolejno zestawiono wykaz rysunków i tabel, wykaz literatury, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki, kopie prac naukowych stanowiących rozpraw doktorską, oświadczenie Doktorantki i współautorów dotyczące merytorycznego i procentowego udziału w powstaniu wspomnianych wyżej prac. Cykl publikacji liczy siedem prac, z czego sześć zostało już opublikowanych, a ostatnia praca przeglądowa w momencie składania pracy doktorskiej była po pozytywnych recenzjach; na dzień dzisiejszy praca jest już przyjęta do druku. Trzy spośród stanowiących cykl publikacji prac, stanowiących rozpraw doktorską, zostało opublikowanych w czasopiśmie *Progress in Organic Coatings* zaliczanym wg bazy Scopus do Top10 czasopism. Dwie kolejne opublikowano w czasopiśmie *Ochrona prze Korozję*, jedną w czasopiśmie *Materials* oraz ostatnią w *Journal of Coatings Technology and Research*. Sumaryczny IF przedstawionych publikacji wynosi 22,214, a liczba punktów MEiN 520. Wszyscy współautorzy złożyli odpowiednie oświadczenia o wkładzie w powstanie niniejszych publikacji.

Wprowadzenie literaturowe pracy liczy 12 stron i zawiera podstawowe informacje dotyczące problematyki badawczej, której poświęcona jest praca. Pierwszy podrozdział poświęcony jest szeroko pojętej charakterystyce farb i lakierów proszkowych z uwzględnieniem podziału wyrobów proszkowych oraz ich zalet i wad. Drugi podrozdział dotyczy poliuretanowych lakierów proszkowych i zawiera podstawowe informacje na temat ich składników bazowych, do których zalicza się żywicę poliestrową lub poliakrylową zawierającą wolne grupy hydroksylowe oraz poliiizocyjanian (PIC), jak również informacje dotyczące PIC i zastosowań poliuretanowych lakierów proszkowych. Rozdział ten zawiera również informacje o blokowanych PIC (bPIC) i ich reakcjach oraz wpływie struktury diizocyjanianu i środka blokującego na temperaturę odblokowania bPIC. Kolejny

podrozdział poświęcono wyrobom lakierowym sieciowanym przy zastosowaniu promieniowania UV, w tym procesowi ich utwardzania na drodze fotopolimeryzacji oraz ich obszarom zastosowań. Fragment ten stanowi rzeczowe zestawienie podstawowych informacji w zakresie farb proszkowych i lakierów. Część literaturowa pracy została właściwie zaplanowana, stanowi odpowiednie wprowadzenie do zagadnień i problemów poruszanych w dalszych rozdziałach pracy. Wykaz literatury liczy 77 pozycji. Doktorantka pisząc pracę korzystała głównie z doniesień literaturowych opublikowanych w uznanych czasopiśmie, publikowanych zarówno w ostatnich latach, jak i starszych. Dobór źródeł literaturowych jest poprawny i zgodny z omawianą tematyką badawczą.

Podczas lektury tej części pracy można jednak odczuwać pewien niedosyt - wskazane byłoby bardziej dogłębne omówienie niektórych tematów. Przykładowo, wskazane byłoby przeanalizowanie danych literaturowych z ostatnich lat, ze wskazaniem najnowszych trendów naukowych w tej dziedzinie.

Praca napisana jest poprawnym językiem. Uwagę zwraca staranna strona edytorska pracy. Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów:

- str. 17 - brak odnośnika literaturowego, jedynie informacja programu o braku źródła odwołania;
- str. 18 - stosowanie określeń potocznych z j. angielskiego: "...wytłoczyny są chłodzone, kruszone na „chips” i mielone...”;
- str. 18 - brak wyjaśnień niektórych skrótów, np. EMB.

Cel pracy i zastosowana metodyka badawcza

W ramach recenzowanej pracy zdefiniowano kilka zasadniczych celów pracy, w tym: (i) opracowanie metodologii otrzymywania nowych środków sieciujących o strukturze blokowanych PIC oraz uretanoakrylanów, (ii) opracowanie metodologii modyfikacji struktury środków sieciujących w kierunku zwiększenia ich funkcyjności przy jednoczesnej poprawie właściwości hydrofobowych, wykorzystując w tym celu surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych, (iii) zbadanie możliwości zastosowania otrzymanych środków sieciujących w niskotemperaturowych lakierach proszkowych połączone z opracowaniem receptur i optymalizację procesu ich wytwarzania, (iv) badanie wpływu warunków utwardzania lakierów za pomocą promieniowania UV na właściwości powłok i opracowanie warunków procesu utwardzania na produktach wrażliwych na wysokie temperatury, oraz (v) zbadanie wpływu struktury chemicznej środków sieciujących na właściwości wytworzonych powłok oraz analiza ich właściwości pod kątem spełniania wymagań technicznych.

Zakres realizowanych prac badawczych obejmował:

- przegląd literatury naukowej dotyczącej technik farb i lakierów proszkowych,

- badania nad syntezą środków sieciujących dedykowanych do niskotemperaturowych lakierów poliuretanowych.
- badania nad syntezą środków sieciujących dedykowanych do lakierów niskotemperaturowych sieciowanych promieniowaniem UV.

Szerokie spektrum odpowiednio dobranych i zastosowanych technik badawczych pozwoliło na sporządzenie szczegółowej charakterystyki otrzymanych układów zarówno przed utwardzeniem (metody GPC, FTIR, ¹H NMR, DSC, TGA, DMA), jak i po utwardzeniu (XPS, badania lepkości, płynięcia, chropowatości, połysku, adhezji do stali, twardości i odporności na zarysowanie, zwilżalności).

Wyniki badan i dyskusja

W części badawczej rozprawy doktorskiej oraz w cyklu publikacji znajdują się informacje dotyczące używanych materiałów i odczynników, opis stosowanej aparatury oraz opis przeprowadzonych syntez i warunki utwardzania. Na uwagę zasługuje szeroki zakres prac, jakie Doktorantka wykonała otrzymując kolejne środki sieciujące, prowadząc próby ich użycia do utwardzania proszkowych lakierów poliuretanowych, jak i w układach sieciowanych promieniowaniem UV, połączonych z szeroką charakterystyką przy użyciu szeregu odpowiednio dobranych metod badawczych.

Prace [PI-4] dotyczą możliwości zastosowania nowych blokowanych poliizocyjanianów o niższej temperaturze utwardzania, podczas gdy prace [P5,6] koncentrują się na opracowaniu nowych uretano-akrylanów do zastosowania w lakierach utwardzanych promieniowaniem UV. W pracy [P7] o charakterze przeglądowym opisano możliwości wykorzystania surowców naturalnych do otrzymywania wyrobów lakierniczych.

W pracach [P1,P2, P3] przedstawiono dwuetapową syntez blokowanych PIC. W pierwszym etapie otrzymywano rozgałęziony PIC, a drugi związany był z blokowaniem grup izocyjanianowych. Otrzymano układy rozgałęzione wychodząc z diizocyjanianu izoforonu i związków wielofunkcyjnych zawierających grupy hydroksylowe (gliceryna, ksylitol, glikol polietylenowy, polisiloksan), przy czym układy otrzymywane z gliceryny i ksylitolu wykazywały zbyt dużą lepkość. Reakcja blokowania przeprowadzono stosując oksym 2-butanonu oraz oksym acetonu. Tak otrzymane bPIC posłużyły jako środki sieciujące do wytworzenia poliuretanowych farb i lakierów proszkowych. W efekcie otrzymano układy, w których utwardzanie przebiegało w temperaturze 160°C lub niższej. W pracy [P2] jako izocyjanianu użyto TDI, co przełożyło się na skrócenie czasu syntezy. Otrzymane bPIC zbadano także jako środki sieciujące w lakierach wytworzonych z żywicy akrylowych. Badania wykazały większą twardość i odporność na zarysowanie otrzymanych powłok w porównaniu do powłok otrzymanych z udziałem żywicy poliestrowej.

W pracy [P5] dokonano przeglądu literatury dotyczącej zastosowania promieniowania UV w procesie utwardzania farb i lakierów proszkowych. W pracy [P6] użyto PIC o takiej samej strukturze jak w poprzednich pracach, jednak podczas reakcji blokowania stosowano związki zawierające wiązanie nienasycone, tak aby umożliwić późniejsze usieciowanie układu na drodze fotopolimeryzacji. W efekcie dla opracowanych układów udało się obniżyć temperatur utwardzania do 110°C, co pozwala na utwardzanie powłok na materiałach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury.

Część doświadczalna została właściwie zaplanowana, a uzyskane wyniki odpowiednio opracowane i właściwie zinterpretowane. Dowiedziono, że przy użyciu zaproponowanej metodologii możliwe jest otrzymanie układów o zróżnicowanych właściwościach, pozwalających jednocześnie na sieciowanie w niższych temperaturach. W odniesieniu do tej części pracy nasuwają się następujące komentarze i uwagi:

- dlaczego do otrzymywania rozgałęzionych PIC użyto ksylitolu; czy testowane były inne alkohole cukrowe?
- czy do kompozycji ulegającej sieciowaniu pod wpływem promieniowania UV wprowadzano inhibitor polimeryzacji?
- Prace P1 i P2 - w obu pracach obserwowany na krzywych DSC efekt w temperaturze ok. 45-55°C przypisano topnieniu składników proszkowych kompozycji, podczas gdy kształt krzywej DSC wskazuje raczej na zachodzenie przejścia szklistego z towarzyszącą mu relaksacją entalpii, o czym świadczy znaczne obniżenie położenia linii bazowej po zejściu wspomnianej przemiany. Przykładowo na rys. 5 w pracy P2 efekt ten został prawidłowo zinterpretowany, o czym również świadczy przejście szkliste w tym zakresie temperatury w kolejnych cyklach ogrzewania, jednakże w tekście efekt przypisany został topnieniu.
- Jakie były parametry pomiarów FTIR - w pracy P2 podano tylko nazwę spektrofotometru?
- W przypadku badań DMA wskazane byłoby również przedstawienie przebiegu krzywych obrazujących tangens kąta stratności.

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze - do dyskusji podczas obrony pracy - nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną ocenę całej pracy, w której zaplanowane i poprawnie przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionych na początku celów pracy. Doktorantka otrzymała środki sieciujące na bazie blokowanych polizocyjanianów o różnych strukturach, które następnie z powodzeniem zastosowała w procesie utwardzania poliuretanowych lakierów proszkowych oraz w kompozycjach sieciowanych promieniowaniem UV. Na szczególną uwagę zasługują szerokie ujęcie zaprezentowanej tematyki, otrzymanie bPIC wychodząc z różnych surowców oraz stosując otrzymane bPIC do sieciowania lakierów proszkowych. Zakres pracy oraz jakość

uzyskanych wyników świadczy o tym, że mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka umiejętnie porusza się zarówno w obszarze syntezy monomerów i polimerów, jak również w zakresie charakterystyki materiałów polimerowych przy użyciu różnych technik badawczych. Potwierdza to również odpowiednie teoretyczne przygotowanie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę w uprawianej dyscyplinie nauki, jednocześnie pokazując silne ukierunkowanie i głęboką wiedzę w zakresie polimerowych materiałów powłokowych.

Głównym osiągnięciem Doktorantki stanowiącym jednocześnie oryginalne rozwiązanie problemu naukowego było otrzymanie szeregu blokowanych poliizocyjanianów, które w toku dalszych prac zostały z powodzeniem zastosowane do utwardzania lakierów proszkowych, co w efekcie pozwoliło otrzymać kompozycje o znacznie niższych temperaturach utwardzania niż dotychczas stosowane. Uzyskane wyniki korzystnie rokują w kontekście ewentualnych prac wdrożeniowych.

Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy, mają duże znaczenie naukowe i praktyczne oraz wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie nowych powłokowych materiałów proszkowych. Opracowanie i scharakteryzowanie nowych środków sieciujących pozwala na otrzymanie farb i lakierów proszkowych o znacznie niższych niż obecnie stosowane temperaturach utwardzania; osiągnięcie wpisuje się w aktualne trendy badawcze i rynkowe, gdzie dąży się do obniżenia temperatury procesów przemysłowych, co przekłada się na oczywiste korzyści ekonomiczne. Tematyka rozprawy dobrze wpisuje się w aktualne trendy w badaniach nad nowoczesnymi technologiami powłokowymi.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej pt. „Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz. 85, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, ze względu na szeroki zakres wykonanych badań połączony z dokładną charakterystyką otrzymanych układów oraz szeroką interpretacją wyników, jak również znaczący dorobek naukowy Doktorantki wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej.

Dominika Pielichowska